

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**OPTIMALIZACE MOŽNOSTÍ ANALÝZY A VYUŽITÍ
LOMOVÉHO VÁPENCE.**

THE OPTIMIZATION OF QUARRIED LIMESTONE ANALYSIS AND USAGE.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vitaliy Sidelnikov

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Šiler, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1077/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Vitaliy Sidelnikov**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Šiler, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Optimalizace možností analýzy a využití lomového vápence.

Zadání bakalářské práce:

- 1) Odběr a charakterizace vápence
- 2) Zjištění možností využití jednotlivých přístrojů ke zlepšení charakterizace vápence
- 3) Návrh vhodného využití tohoto vápence

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Vitaliy Sidelnikov
student(ka)

Ing. Pavel Šiler, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Vápence jsou horniny tvořené převážně nerostem kalcitem. Česko je státem dosti bohatým na tento druh horniny. Vápence mohou mít velmi různorodé složení, vlastnosti a využití. Z tohoto důvodu je vždy dobré provést analýzy směřující k efektivnímu využití tohoto materiálu.

Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi využití vápence z Lesního lomu v Líšni ve městě Brně, který se skládá ze dvou vápenců – hádsko-říčského a vilémovického. Analýzy vápence byly provedeny pomocí analytických metod XRF, XRD a ICP–OES. Dále se práce zabývá přípravou vzorků pro jednotlivé analytické metody a rozdílností výsledků získaných pomocí jednotlivých metod. Součástí práce je rovněž přehled možností využití analyzovaných vápenců.

ABSTRACT

Limestones are rocks formed predominantly from the mineral calcite. The Czech Republic is quite rich in this type of rock. Limestone may have a very diverse composition, properties and uses. For this reason, it is beneficial to study and analyze this material, to better utilize it to its full potential.

This bachelor thesis deals with the possible uses of limestone from Lesní lom in Líšna in the city of Brno, which consists of two limestones - Hádko-Ričský and Vilemovický. Limestone analyses were performed using by the following analytical methods: XRF, XRD and ICP–OES. Furthermore, the thesis deals with the preparation of samples for individual analytical methods and the differences of the results obtained by individual methods. Part of the thesis is also an overview of the possible uses of analysed limestones.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vápenec, XRF, XRD, ICP–OES, tavení do perly, tavení do roztoku

KEY WORDS

Limestone, XRF, XRD, ICP–OES, melting to pearls, melting to solution

CITACE

SIDELNIKOV, V. *Optimalizace možností analýzy a využití lomového vápence*. . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Šiler, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem citoval správně a úplně. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

podpis studenta

Poděkování:

***Chtěl bych poděkovat Ing. Pavlovi Šilerovi, Ph.D.,
vedoucímu mé bakalářské práce, za vedení, zájem,
připomínky, trpělivost a čas, který mi věnoval. Nebyla to
jednoduchá cesta, hodně se potkávaly zákeřné věci, ale
společně jsme to zvládli.***

OBSAH

1 ÚVOD.....	5
2 Teoretická část.....	6
2.1 Vápenec	6
2.2 Složení vápence.....	6
2.3 Lesní lom v Líšni.....	6
2.4 Hádko–říčský vápenec	7
2.5 Vilémovický vápenec	7
2.6 Možnosti využití vápence	7
2.6.1 Hlavní třídění vápenců.....	7
2.6.2 Další třídění vápenců.....	9
2.7 Metody používané k elementární analýze vápence	13
2.7.1 Metoda ICP-OES (Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem).....	13
2.7.2 Metoda XRF (Rentgenová fluorescence)	14
2.7.3 Problémy při měření pomocí XRF	15
2.7.4 Metoda XRD (Rentgenová difrakce)	16
2.7.5 Spalovací elementární analýza.....	17
3 Experimentální část.....	18
3.1 Příprava vzorku	18
3.1.1 Rozklad kyselinami	18
3.1.2 Tavení do roztoku.....	18
3.1.3 Příprava perly.....	18
3.1.4 Příprava prášku.....	18
3.2 Odběr vzorků pro tavení do roztoku.....	19
3.3 Přřazení GPS souřadnic	19
4 Výsledky a diskuze	20
4.1 Rozklad kyselinou	20
4.1.1 Výsledky rozboru kyselinou	20
4.1.2 Výsledky rozborů pomocí ICP-OES	23
4.1.3 Mapy výskytu nečistot.....	27
4.1.4 Zhodnocení výskytu nečistot	30
4.2 Možnosti jednodušších analýz	30

4.2.1 Analýza pomocí XRD (Rentgenová difrakce)	30
4.2.2 Analýza pomocí XRF (Rentgenová fluorescence).....	31
4.3 Příklad optimalizace produktu	36
5 Závěr	38
6 Reference a odkazy	40

1 ÚVOD

Vápenec je celistvá sedimentární hornina. V převážné míře (nad 80 %) je složena z uhličitanu vápenatého (CaCO_3) ať už ve formě kalcitu, nebo aragonitu. Jako příměsi se vyskytují dolomit, siderit, křemen, jílové minerály a úlomky zkamenělin. Vápenec společně s dolomitem tvoří čtyři pětiny všech sedimentů na povrchu Země [1].

Pro analýzy složení vápence byly použité metody ICP–OES, XRD a XRF. Metoda ICP–OES byla považovaná jako standart. U metody ICP–OES vzorky byly vytavený do roztoku. Ale měření pomocí ICP–OES trvá poměrně dlouho a je nákladné. Z toho důvodu se použily i jiné metody. V případě XRF vzorky byly měřené v podobě prášku a v podobě perly. Důvodem využití několika metod je dosažení optimální rychlosti přípravy vzorku, jednotlivá analýza, ohodnocení výsledku a cena provedení celkové analýzy.

Na základě jednotlivých analýz bylo ohodnoceno složení. Výsledky byly navzájem porovnané. Na základě ohodnocených výsledků se určily odchylky měření.

Cílem práce bylo provedení analýz jednotlivých vzorků vápenců, ohodnocení výsledků a stanovení nejoptimálnější metody.

Součástí práce také bylo navrhnout příklad optimalizace produktu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Vápenec

Vápence jsou horniny tvořené převážně nerostem kalcitem (klencový uhličitán vápenatý CaCO_3). Jsou to celistvé až zrnité sedimentární horniny organického nebo chemického původu, obsah uhličitanu vápenatého je často nad 95%. Většina vápenců vznikla usazením vápnitých schránek živočichů a rostlin hlavně v mořských sedimentačních pánvích. Tyto vápence nazýváme organogenní. V malém množství se vápence vylučovaly z vodných roztoků v krasových krajinách. Přeměnou vápenců při vysoké teplotě a tlaku vznikly krystalické vápence (mramory), v nichž kalcit překrystalizoval, takže vápnité schránky živočichů se v mramorech nevyskytují. Činností srážkových, říčních a podzemních vod vznikají ve vápencích charakteristické krasové útvary (rýhy, závrtý, propasti, dutiny, chodby, komíny, jeskyně – často s krápníkovou výzdobou). Vzniklé dutiny bývají následně sekundárně vyplněny různým materiálem, což při těžbě vápence má za následek zhoršení chemického složení (čistoty) vápence [2].

2.2 Složení vápence

Vápence v převážné míře tvoří kalcit, méně aragonit. Kalcit se účastní složení primární i sekundární složky vápenců. Pokud si horniny organismy své schránky stavějí z kalcitu, tento bývá dosti čistý, v případě aragonitu se vyskytují příměsi hořčíku. Pokud jsou vysoké (více než 4 mol.% MgCO_3), hovoříme o vysoce-hořčíková kalcia. Vysoké obsahy Mg jsou však v kalcitu nestabilní, proto starší, druhohorní vápence mají nízký obsah hořčíku. Vysoký obsah hořčíku v kalcitová schránkách hromadí zejména hlavonožců a korály.

Aragonit je nestabilní a mění se postupně na kalcit, proto ho obsahují pouze mladé vápence. Může vznikat vysrážením z roztoků, nebo se do sedimentu dostane jako součást schránek organismů. Dolomit ve vápencích primárně není přítomen, vzniká pouze důsledkem pozdějších metasomatických procesů. Žádné organické schránky netvoří dolomit. Siderit je ve vápencích vzácná příměs. Vyskytuje se ve farmaciích, ve kterých jsou asociované vápence a sideritové železné rudy.

Z vedlejších minerálů je významnější pouze křemen, který bývá přítomen ve formě chalcedonových sférolitů. Někdy tvoří ve vápenci konkrece, které je známé jako pazourek. Z jiných křemičitanů se vyskytují jílové minerály (ilit a kaolinit) a živce. Vápenec s velkým podílem jílovitých minerálů se nazývá slín. Ostatní minerály (fosfáty, glaukonit, sádrovec) nejsou běžným příslušenstvím a jejich výskyt je dán specifickými podmínkami při sedimentaci [3].

2.3 Lesní lom v Líšni

Líšeňský lom je označován v literatuře jako Lesní lom. Jednalo se o etážový kamenolom. Vápenec, který se zde těžil, měl tmavě šedé až černošedé zbarvení a byl těžen pro cementářské účely.

Vápenec vznikl v relativně mělkovodním prostředí, a to ve větší vzdálenosti od pobřeží, kde docházelo k většímu propadnutí půdy a kde se výrazně uplatňoval vliv proudění [4].

2.4 Hádko–říčský vápenec

Vápence říčské jsou zde odkryty ve stěně meandru, kde tvoří několik metrů vysoké skalní stěny. Vápence jsou tenké lavicovité až deskaté, tmavě šedé, kalové. Místně obsahují zbytky fauny. Vápence jsou radiálně rozpukané a deformované. Vápence tohoto typu můžeme sledovat v levé stráni údolí Říčky až k Muchově boudě [5].

2.5 Vilémovický vápenec

Toto nejrozšířenější a nejmohutnější souvrství organogenních vápenců je dokladem vrcholících optimálních životních podmínek v sedimentační pánvi. Kulminace mořské transgrese zároveň signalizuje blížící se orogeneticky neklidnou fázi hercynského vrásnění. Vápence tohoto typu dříve nazývané vápence korálové jsou po stránce chemické řazeny do nejvyššího stupně čistoty. Jejich cizorodá složka představuje v průměru jen 2 % až 3 %. Vápence jsou jemně zrnité až kalové, barvy světle šedé až bílé. Jsou velmi hrubě vrstevnaté až masivní. Jejich komplexy vrstevních sledů mají mocnost kolem stovek metrů a vůči tektonickým tlakům jsou odolnější než např. vápence lažánecké, které jsou místy zvrásněny. Ani v tomto případě nebylo možno při mapovacích pracích spolehlivě rozlišovat vápence amhiporové od vápenců korálových. Bylo proto použito opět stratotypového označení podle charakteristických výchozů v defilé tzv. Macošské stráně v Suchém žlebu u Vilémovic. Na této lokalitě je zachycen i tzv. Prantlův „stachyodový obzor“ (nahloučení zbytků *Stachyodes verticillata*). Do nadloží pokračují mohutné polohy vápenců s korálovou a stromatoporovou faunou, které se místně střídají s masivními polohami velmi světlých vápenců na faunu relativně chudých [6].

2.6 Možnosti využití vápence

2.6.1 Hlavní třídění vápenců

Vápence lze třídit na základě několika parametrů. Prvním sledovaným parametrem je chemické složení.

Tabulka1: Třídění vápenců dle chemického složení.

Chemické složení v hmotnostních %	Třída jakosti							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
CaCO ₃ +MgCO ₃ min. z toho MgCO ₃ max.	98,5 0,5	97,5 0,8	96,0 2,0	95,0 4,0	93,0 6,0	85,0 10,0	80,0 15,0	75,0
SiO ₂ max.	0,3	0,8	1,5	3,0	4,5	6,0	8,0	18,0
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ max. z toho Fe ₂ O ₃ min.	0,2 0,03	0,4 0,1	0,8 0,3	2,0 1,0	3,5 2,0	5,0 2,5	6,0 2,5	6,0
MnO	0,01	0,03	0,03	0,03	Nestanoví se			
SO ₃	0,08	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5	0,5	2,0

Jednotlivé třídy vápenců uvedené v předchozí tabulce jsou určeny převážně pro tyto účely:

- I. třída – sklářské, gumárenské, pro chemii, hutě, výrobu stavebních hmot, výrobu vzdušného vápna
- II. třída – sklářské, gumárenské, pro chemii, hutě, výrobu stavebních hmot, výrobu vzdušného vápna
- III. třída – cukrovarnické, potravinářské, gumárenské, sklářské, pro chemii, výrobu buničiny, odkyselování vod, jemnou keramiku, výrobu stavebních hmot, hutě
- IV. třída – sklářské, pro výrobu stavebních hmot, hutě, zemědělské (krmné) účely
- V. třída – sklářské, pro výrobu stavebních hmot, zemědělské (krmné) účely
- VI. a VII. třída – zemědělské, výrobu stavebních hmot a další průmyslové účely
- VIII. třída – zemědělské (hnojení) a pro výrobu stavebních hmot

Další používané hodnocení je dle jemnosti mletí mletých vápenců a dolomitů. Všechny vyráběné a dodávané druhy mletých vápenců a dolomitů se třídí podle normy ČSN 72 1220:

Mleté vápence se třídí podle způsobu mletí na:

- a) hrubě mleté č. 1 – 3
- b) jemně mleté č. 4 – 6
- c) velmi jemně mleté č. 7 – 13

Tabulka 2: Třídění mletých vápenců podle jemnosti mletí.

Číslo druhu	Zbytek na síť max.		Zbytek na síť max.	
1	4,0 mm	0,2%	2,0 mm	20%
2	2,0 mm	0,2%	1,0 mm	20%
3	1,0 mm	10%	nestanoven	
4	1,0 mm	2,0%	0,5 mm	10%
5	1,0 mm	0,2%	0,63 mm	15%
6	0,5 mm	0,2%	0,2 mm	10%
7	0,5 mm	10%	0,09 mm	40%
8	0,5 mm	0,2%	0,09 mm	20%
9	0,2 mm	0,1%	0,09 mm	5%
10	0,5 mm	1,0%	0,071 mm	25-40%
11	0,09 mm	0,4%	0,063 mm	5%
12	0,063 mm	1,0%	0,04 mm	5%
13	0,04 mm	0,1%	nestanoven	

U síta se rozumí délka strany oka (ČSN 15 3105) v mm síta [7].

Kromě těchto zmíněných hlavních kritérií existují i další klasifikace, které jsou shrnuty v následující kapitole.

2.6.2 Další třídění vápenců

Klasifikace dle zařazení v registru Geofondu ČR

V současné době je pro vápence z hlediska jejich použitelnosti jako nerostné suroviny používána jednoduchá klasifikace. Podle této klasifikace jsou vápence zařazeny v registru ložisek Geofondu ČR následovně:

- Vysokoprocenní vápence (VV) – s obsahem alespoň 96% karbonátové složky (z toho max. 2% MgCO_3). Používají se hlavně v průmyslu chemickém, sklářském, potravinářském, gumárenském a keramickém, v hutnictví, k odsiřování a k výrobě vápna nejvyšší kvality (vzdušná vápna).
- Vápence ostatní (VO) – s obsahem karbonátů alespoň 80% se používají především k výrobě cementu, dále k výrobě vápna horší kvality, pro odsiřování apod. Jílovité vápence (VJ) – s obsahem CaCO_3 kolem 70% a vyššími obsahy SiO_2 a Al_2O_3 . Používají se hlavně pro výrobu cementu.
- Karbonáty pro zemědělské účely (VZ) – s obsahem karbonátů alespoň 70 – 75%. Používají se při úpravě zemědělských a lesních půd.
- Cementářské a korekční suroviny (CK) – použití jako složky pro skladbu surovinové směsi pro výrobu slínku.
- Některá méně významná ložiska jsou zařazena jako stavební kámen nebo kámen pro hrubou a ušlechtilou kamenickou výrobu [8].

Požadavky na vápenec dle oborů

- Mleté vápence pro aplikace v ochraně životního prostředí

Se vzrůstající industrializací narůstalo i zatěžování ovzduší, půdy, vodních toků i pitné vody škodlivinami. Vápenec a vápno svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi tyto problémy účinně odstraňují již u zdroje a jsou schopny sanovat i dřívější zatížení. Výhodou jejich použití je jejich dostupnost a přijatelná cena [9].

- Mleté vápence pro ochranu lesů

Výrobek používaný proti odumírání lesů vlivem kyselých dešťů. Připravují se speciální granuláty z jemné vápencové nebo dolomitické moučky, které jsou vhodné z hlediska dávkování. Nejsou vysloveny žádné speciální požadavky na chemické složení vápenců. Po předchozích zkouškách byla zvolena frakce v rozmezí částic 2 – 4 mm pro leteckou aplikaci. Tyto částice se v půdě rozpouštějí po dobu 1 – 21 let [9].

- Mleté vápence pro zemědělské účely

Jejich použití je k hnojivým a krmivářským účelům. Při hnojení hraje významnou roli jemnost. Hrubé částice reagují později, okamžité účinky mají jemné částice. Významnou roli hraje závislost mezi chemickou čistotou a jemností mletí. Obecně platí, že nízkoprocenní vápence je třeba mlít jemněji. Pro hnojení je účelné využívat nízkoprocenní vápence. Do krmných směsí nacházejí hlavní uplatnění vysokoprocenní vápence. Jimi se zvyšuje výživný

účinek běžných krmiv. Zde je však limitující požadavek na obsah arsenu – max. 2 mg/kg, olova max. 10 mg/kg a co nejnížší obsah kadmia [9].

- Mleté vápence pro sklárny

Požadavky na vápence pro sklářské účely se vyznačují vysokou náročností, a to jak na granulometrii, tak zejména na chemické složení, hlavně na obsah barvicích oxidů železa a manganu. Limity pro obsah oxidu železitého se pohybují od 0,05% pro sklo optické a křišťálové speciální, přes 0,1% pro sklo křišťálové, dále přes 0,3% pro sklo obalové a skelná vlákna až po 0,5% pro sklo polobílé a barevné. Další limity jsou pro maximální obsah MgO a minimální obsah CaCO_3 . Z hlediska granulometrie požadují velkokapacitní sklárny zejména na obalové sklo druh č. 5 s nízkým obsahem prášivých podílů v rozmezí 0 – 0,1 mm. Ostatní sklárny požadují vápenec jemněji mletý, druh č. 8 [9].

- Vápence pro odsíření energetických procesů

Většina velkých elektráren odebírá štěrkový vápenec. Úpravu vápence mletím provádí na vlastních mlýnech, které byly součástí investiční dodávky. Pro odsířování spalín elektráren, tepláren a spaloven je nejvíce používána mokrá vápencová metoda. Pracuje až s 97% účinností a potřebuje jen 5% přebytek teoretického množství vápence. Používají se většinou vápence vyšší čistoty. Produkt odsířování, dihydrát síranu vápenatého, tzv. energosádrovec, je zčásti využíván pro výrobu sádky a jako regulátor tuhnutí při výrobě cementu. Pro odsířování spalín fluidních topenišť lze použít nízkoprocentních vápenců i vápnitých slínů s obsahem 60% CaCO_3 , hruběji mletých, s optimálním zrnem 0,1 až 1 mm. Sorbent je v průběhu spalovacího procesu v přímém kontaktu s palivem a spaliny, teploty spalování jsou zpravidla nižší než při klasickém spalování. Produktem odsířování je tzv. fluidní popílek (ložový – z topeniště, filtrový – zachycený úlet při následném mechanickém čištění spalín) [10].

- Mleté vápence jako plnivo

Význam používání vápenců jako plnivo do plastů a kaučuku stále graduje. Uhličitán vápenatý se vyrábí jako plnivo do plastů třemi značně rozdílnými způsoby: srážením, plavením přírodní křídly a mikromletím vápence. Původně výhradně používaný srážený CaCO_3 je v poslední době stále více nahrazován velmi čistým mikromletým vápencem. Srážený uhličitán vápenatý se vyrábí srážením Ca(OH)_2 oxidem uhličitým. Nejříve se pálí uhličitán na CaO a dále hasí na Ca(OH)_2 . Při výpalu uvolněný CO_2 se použije ke srážení. Vysoké čistoty se dosahuje plavením vzniklého Ca(OH)_2 , čímž se uvolní nečistoty, které tvoří hlavně SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Velikost částic sráženého uhličitánu je možno ovlivnit rychlostí srážení a míchání. Při velké rychlosti srážení za silného míchání vzniká koloidní CaCO_3 (hexagonální krystaly o průměru 0,02 až 0,1 μm). Upravují se dále mastnými kyselinami. Srážený uhličitán vápenatý patří mezi částicová plniva, která mají menší ztužovací účinek než plniva vláknitá a vrstevnatá. U nás se tento uhličitán vyráběl v závodě TONASO Neštětice pouze v kvalitě C, což bylo dáno obsahem Mn^{2+} , Cu^{2+} a Fe^{3+} , které pocházejí ze základní suroviny – vápence a které působí jako vulkanizační jedy. Mletá bílá mikronizovaná plniva jsou požadována stále více. V Evropě je hlavním výrobcem Francie. Její produkce pochází z bílých kalcitů a dolomitů z ložisek v Pyrenejích a z oblasti severně od Marseille. Technologie výroby mikronizovaných karbonátových plniv se rozděluje na dva směry – výrobu suchou cestou

(granulometrie od 5 do 30 μm), a výrobu mokrou cestou (granulometrie 1,5 až 2,5 μm .) Samostatnou kapitolou je modifikace mikronizovaných plniv, kdy se jednotlivé částice obalují povrchově aktivními látkami zlepšujícími adhezi mezi plnivem a polymerem. Modifikační prostředky jsou převážně na bázi kyseliny stearové a jejích solí, silanové prostředky a organické sloučeniny titanu (titanoderiváty organických kyselin). Volbu těchto prostředků je nutno pečlivě zvážit podle aplikačního účelu plniva. Hlavní požadavky na mikronizovaná plniva jsou vyjádřeny jejich chemickou čistotou, ovlivněnou jak použitým vápencem, ale i otěry při úpravářenském procesu [11].

Granulometrie se dělí do dvou tříd:

mikronizace – oblast od 10 – 40 μm

supermikronizace – oblast 0,1 – 4 μm

Dalším požadavkem je obsah vlhkosti. Voda je chemicky vázána na nečistoty (hydroxidy) velmi silnou vazbou, odstraňuje se ohřevem až na 300 °C. Vliv vlhkosti v plnivu je nežádoucí vzhledem k následným defektům způsobeným únikem páry při teplotním zpracování plastů.

Významnou důležitou vlastností je bělost mikronizovaných plniv – třídy:

bílé – bělost 80%

velmi bílé – bělost 85%

super bílé – bělost 90%

Pro různé obory aplikace jsou dále smluvně požadovány některé další kvalitativní vlastnosti jako adsorpční schopnost, abrazivita, smáčecí schopnost, pH vodního výluhu, index lomu, chemická a tepelná stálost a další. Pro různé druhy plastů jsou rozdílné požadavky na granulometrii – liší se pro tvrdý PVC, měkčený PVC i u polyolefinů. U podlahovin je na příklad odlišná jemnost u základní a povrchové vrstvy [11].

- Mleté vápence pro kosmetiku

Kosmetika je nejprísnějším odběratelem průmyslových vápenců. Vedle obsahu některých oxidů se většinou požaduje nejjemnější druh č. 13 se zbytkem na síť 0,04 do 1 %.

Z dalších uplatnění mletých vápenců v průmyslu je třeba připomenout následující

oblasti:

- asfaltérské moučky
- plnivo do asfaltu
- čisticí prášky, přípravky na mytí nádobí
- neutralizace kyselin
- papírenský průmysl
- sklenářský tmel
- výroba minerálních barev a laků
- plnivo pro biologické preparáty
- gumárenství

- výroba obuvnické pryže
- výroba kabelů
- výroba práškových klišů
- potravinářské účely
- různé druhy omítkovin, lepidel a tmelů na makromolekulární bázi
- zubní pasty
- zpracování radioaktivního odpadu
- čištění odpadních vod, úprava kalů a odpadů

V čistírnách odpadních vod se používá hydroxid vápenatý pro úpravu pH (neutralizace kyselin), při srážení a flokulaci organických koloidů, fosfátů a těžkých kovů a pro potlačení nežádoucích pachů. Další oblastí aplikace je vápenná stabilizace kalů z čistíren odpadních vod. Vlivem vysoké hodnoty pH dochází též k částečné hygienizaci hmoty (snižování počtu patogenních mikroorganismů). Pro některé tyto účely lze použít i vápno horší kvality, např. odpadní vápenné suspenze z výroby acetylenu vyráběného hydratací karbidu vápenatého [12].

- Úprava pitné a užitkové vody

Vápno, polovypálený (měkce pálený, PVD) dolomit a vápenec se jako nezbytné přísady používají při čiření vody koagulací, úpravě podzemních vod srážením sloučenin Fe a Mn, srážení těžkých kovů a toxických prvků, úpravě tvrdosti pitné vody, odstraňování agresivního oxidu uhličitého, změkčování vody, desilikaci vody a v řadě dalších aplikací. Pro účely úpravy pitné vody jsou na vápence kromě chemického složení kladeny požadavky hygienické a toxikologické nezávadnosti.

I přes veškeré standardní požadavky na vápenec si každý odběratel určuje požadavky vlastní. Níže je uveden příklad požadovaných vlastností vápence pro cukrovar a neutralizaci vody

Cukrovary

CaCO₃..... 96,0 % min.
MgCO₃.....2,0 % max.
SiO₂.....1,0 % max.
Fe₂O₃.....1,0 % max.
Třídění60-90 mm,

Neutralizace vody

CaCO₃.....min. 95%
MgCO₃.....max 1,0%
SiO₂.....max 2,0%
Al₂O₃ + Fe₂O₃.....max. 2,0%
zbytek na síť 0,09.max... 3,5% [12]

2.7 Metody používané k elementární analýze vápence

2.7.1 Metoda ICP-OES (Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)

ICP-OES neboli emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je stopová analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje analyzovat téměř všechny prvky periodické tabulky, které je možno převést do roztoku citlivostí od jednotek ppb po stovky ppm.

ICP-OES je multi-elementární technika, která umožňuje zkrátit analytické časy FAAS a FAES (oba mono-elementární) a výrazně snižovat náročné a časově-náročné techniky [13].

Roztok analytického vzorku je zmlžen a vzniklá mlha je proudem argonu vedena do hořáku, ve kterém je za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 6 000 – 10 000 K.

Za takových podmínek se rozpouštědlo okamžitě odpaří a zanikají chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. Energie v plazmatu je dostatečná k tomu, aby došlo k excitaci elektronů přítomných atomů do vyšších energetických hladin. Protože excitovaný stav atomu je nestabilní, vrací se vybuzené elektrony zpět na své původní energetické hladiny a přitom emitují světlo o přesně definované vlnové délce, určené energetickým rozdílem obou hladin.

Emitované světlo je poté vedeno na velmi výkonný monochromátor, který rozdělí zachycené světelné záření podle jeho vlnových délek a fotony tohoto rozděleného světla dopadají na citlivý detektor, který převede intenzitu dopadajícího záření na elektrický signál. Intenzita signálu o charakteristické vlnové délce světla vznikajícího přechodem energetických stavů analyzovaného prvku pak odpovídá množství prvku, přítomného v analyzovaném roztoku [14].



Obrázek 1: Použitý přístroj ICP-OES HORIBA ULTIMA 2 [15].

2.7.2 Metoda XRF (Rentgenová fluorescence)

Metoda rentgenové fluorescence (XRF) umožňuje rychlé a přesné stanovení elementárního složení vzorků různého původu. Od začátku padesátých let byly navrženy různé metody a kalibrační metody, aby se dosáhlo co nejvyšší přesnosti a rozšířilo aplikační pole metody [16].

Rentgenová fluorescence (X-ray fluorescence, XRF) využívá emise charakteristického sekundárního nebo fluorescenčního rentgenového záření z materiálu, který byl vybuzený bombardováním vysoko-energetickými rentgenovými paprsky nebo gama zářením. Tento jev je široce používán pro elementární analýzu a chemické analýzy [17].

Jsou-li materiály vystaveny krátkým vlnovým délkám rentgenového nebo gama záření, může dojít k ionizaci atomů. Ionizace se skládá z odtržení jednoho nebo více elektronů z atomu. K tomu může dojít v případě, že je atom vystaven záření o energii vyšší, než je ionizační potenciál. Rentgenové paprsky a gama záření mají dostatečnou energii k uvolnění pevně držených elektronů z vnitřních orbitalů atomu. Po uvolnění elektronu tímto způsobem je elektronová struktura atomu nestabilní a elektrony z vyšších orbitalů zaplní vzniklou díru. Přebytková energie se uvolňuje ve formě fotonu. Energie fotonu se rovná rozdílu energií obou zúčastněných orbitalů. To znamená, že materiál, emituje záření, které má energetickou charakteristiku přítomných atomů. Termín fluorescence je aplikován na jevy, ve kterých dochází k absorpci záření o konkrétní energii a následné re - emisi záření o jiné energii (zpravidla nižší) [17].

Fluorescenční záření lze analyzovat buď pomocí určení energie fotonů (energieově disperzní analýza) nebo oddělením určité vlnové délky záření (vlnově disperzní analýza). Intenzita každého charakteristického záření je přímo úměrná množství každého prvku v materiálu. To je základem této výkonné techniky v analytické chemii [18].

V energieově disperzní analýze, je fluorescenční rentgenové záření emitované z materiálu vzorku směřováno do polovodičového detektoru, který přeměňuje " kontinuální " rozdělení impulsů na napětí, které se vztahuje na příchozí energie fotonů. Tento signál je zpracován pomocí vícekanálového analyzátoru (MCA), který vytváří digitální spektrum použitelné pro získání potřebných údajů [18].

Kvantitativní analýza může být provedena buď bez použití standardů, nebo pomocí standardů pro kalibraci analytických parametrů. V našem případě byla provedena kalibrace pomocí standardů získaných rozbořem pomocí ICP-OES.

V našem případě všechny vzorky byly měřeny energieově disperzním přístroji XENOMETRICS EX - 6600 SSD.



Obrázek 2: Energiově disperzní přístroj XENOMETRICS EX-6600 SSD [19]

2.7.3 Problémy při měření pomocí XRF

- Rozptyl (zpětný rozptyl) - některá ze zdrojových rentgenů zasáhnou vzorek a jsou rozptýlena zpět na detektor.
- Rayleighův rozptyl (elastický rozptyl) - rentgenové záření z rentgenové trubice nebo cílové atomy bez podpory fluorescence. Energie se při kolizi neztrácí. Objevují se jako zdrojový vrchol spektra.
- Komptonový rozptyl (neelastický rozptyl) - rentgenové záření z rentgenové trubice nebo terče naráží atom bez podpory fluorescence. Energie se při kolizi ztratí. Vypadá to jako zdrojový vrchol spektra, který má mírně nižší energii než Rayleighův rozptyl.
- Maximální vrcholy - 2 fotony narazí na detektor současně. Fluorescence je zachycený detektorem, rozpoznán jako 1 foton s dvojnásobnou normální energií. A v spektru se objevuje vrchol: 2 x (element keV).
- Útěkové vrcholy - rentgenové záření naráží do vzorku a podporuje elementární fluorescence.
- Některá fluorescence na povrchu detektoru uniká a nesbírá se na detektoru. Výsledkem je vrchol, který se objevuje ve spektru: Element keV - Si keV (1,74 keV).
- Spektrální interference - jsou vrcholy ve spektru, které překrývají spektrální špičku (Oblast zájmu) prvku, který má být analyzován.
- Ekologické zásahy.
- Matrixové rušení. Největšími problémy jsou maticové efekty a mezi elementární vliv. Pro řešení jsou použity komplexní výpočty softwaru. Další možností je speciální příprava vzorku.
- Metoda analýzy bez standardů (standards-less) - metoda Fundamental parameters. Cílem je matematické určení vlivu mezi prvky. Metoda vychází z teoretického výpočtu intenzity vzorku s podobným průměrným složením.
- Pro nastavení nástrojů XRF je důležité nastavit parametry: energie - musí být dostatečující k excitaci všech naměřených prvků, zatímco dead time (interval, během kterého nelze druhou událost přesně měřit) je vhodná (ideální hodnota kolem 30 s) a

příslušný počet částic zapne detektor (ideální hodnota v počtech za sekundu (CPS) je asi 20 000) [20].

2.7.4 Metoda XRD (Rentgenová difrakce)

Rentgenová difrakční analýza je metoda určování struktury krystalických látek. Metoda je založena na tom, že rozměry krystalové mřížky jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenového záření. Na krystalové mřížce tak může docházet k difrakci (ohybu) záření. Protože je vzor krystalu periodický, je difrakční vzor záření po průchodu krystalem v poměrně dobrém vztahu se strukturou krystalu. Metoda se používá k určení struktury chápané jako prostorové uspořádání krystalických látek [21].

Při průchodu monochromatického rentgenového záření látkou dochází k pružnému ohybu (difrakci) paprsků. Směr a intenzita difraktujících paprsků závisí na vnitřní struktuře vzorku. V amorfním vzorku jsou atomy rozmístěny nepravidelně a příspěvky k celkové intenzitě difraktovaného záření se často vzájemně vyruší. Naopak vzorek s periodickou strukturou (monokrystal) působí jako difrakční mřížka ve viditelném světle. Příspěvky k celkové intenzitě difraktovaného záření vzájemně interferují a v určitých směrech, specifických pro konkrétní krystalovou strukturu, se sčítají, jinak se vyruší.

Při dopadu monochromatického rentgenového záření na krystal dojde k difrakci v případě, že je splněna Braggova podmínka [22].

Při otáčení monokrystalu by záření difraktované od určité soustavy rovin d vytvořilo difrakční kužel o vrcholovém úhlu 4θ . Místo otáčení jedním krystalem je možné použít velmi jemně rozpráskovaný vzorek umístěný v kapiláře. Ve velkém množství malých krystalků se budou vyskytovat všechny směry natočení rovin vzhledem k dopadajícímu záření. Ve směrech kde je splněna Braggova podmínka dojde k difrakci záření.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad 1$$

Kde λ je vlnová délka rentgenového záření, n je celé číslo, d je vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu a θ je úhel difrakce rentgenového záření [23].

V případě, že vzorek není k dispozici ve formě monokrystalu, tak lze provádět analýzu prášku. Vzorek se umele na jemno a místo směru se analyzuje pouze závislost intenzity difraktovaného záření na úhlu mezi primárním a difraktovaným paprskem. Z práškového záznamu nelze většinou přímo určit strukturu, ale lze ověřit, jestli záznam odpovídá modelu nebo jiné dříve určené struktuře [22].



Obrázek 2: Rentgenový difraktometr EMPYREAN PANanalytical s 3D detektorem PIXcel^{3D} [24].

2.7.5 Spalovací elementární analýza

Této analýzy se využívá především v průmyslu kovů, keramiky, nerostů, cementářství dalších odvětví. Vzorek se umístí do keramického kelímku spolu s tzv. akcelerátorem podporujícím proces spalování. Dále je vzorek spálen ve vysokofrekvenční peci v proudu kyslíku. Vzniklé spaliny obsahující C, S jsou pomocí reagentů převedeny na CO₂ a SO₂. Tyto jsou pak nosným plynem O₂ dopraveny do solid-state IR detektorů s dvojitým rozsahem, které přesně a selektivně stanoví jejich přesné množství. Celý proces trvá necelých 40 vteřin. Při analýze jsou veškeré signály zobrazovány na PC v reálném čase pomocí grafu. Software pak zintegruje plochu pod křivkou spalování a vypočítá přesné množství zjišťovaných složek [25].



Obrázek 3: Spalovací elementární analyzátor Brooker G4 ICARUS CS [26].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Příprava vzorku

Všechny vzorky byly nejdříve vysušeny při teplotě 110°C. V případě požadavku na zjištění obsahu vody byly také před a po vysušení zváženy. Pro zjištění chemického i fázového složení byly vysušené vzorky nejdříve rozemlety na vibračním mlýnu.

3.1.1 Rozklad kyselinami

Při stanovení rozkladem pomocí kyseliny chlorovodíkové zůstávalo při rozkladu velké množství nerozložitelného podílu. Postup byl postupně upravován. Nejmenšího nerozpustného podílu bylo dosaženo při použití lučavky královské a následném přidání HF. Pro toto stanovení bylo použito 40 ml koncentrované lučavky královské ($\text{HCl}/\text{HNO}_3 = 3/1$), tato směs byla zředěna na 100 ml destilovanou vodou a následně bylo přidáno cca 0,5 g vzorku vápence odváženého na analytických vahách s přesností 0,0001g. Po 20 minutách rozkladu bylo do směsi přidáno 10 ml koncentrované HF a nově vzniklá směs zamíchána a ponechána dalších 40 minut překrytá hodinovým sklem. Po 1 hodině rozkladu byla směs zředěna vodou na 500 ml v plastové odměrné baňce a následně analyzována.

3.1.2 Tavení do roztoku

Stanovované vzorky byly převedeny do roztoku pomocí vytavení v platinových kelímcích na tavičce Fluxana Vulcan. Sérií pokusů bylo zjištěno, že optimální poměr tavidel je 3 díly tetraboritanu lithného ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ku 1 dílu metaboritanu lithného (LiBO_2). Této směsi bylo použito 4,9 g. K ní bylo přidáno 0,1 g LiBr jako smáčedla pro eliminaci ztrát. K nově vzniklé směsi bylo přidáno 0,5 g vzorku vápence odváženého na analytických vahách s přesností 0,0001g a celá směs vytavena za použití topného plynu propanbutan + vzduch. Takto vzniklá tavenina byla vylita do 150 ml zředěné HNO_3 ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/2$) v teflonové kádince. Tato směs byla následně 30 minut vařena při teplotě 170°C za stálého míchání. Po té byla 10 minut ochlazená volně na vzduchu, kvantitativně převedena do odměrné baňky, doplněna destilovanou vodou na obsah 500 ml a následně stanovena pomocí ICP-OES.

3.1.3 Příprava perly

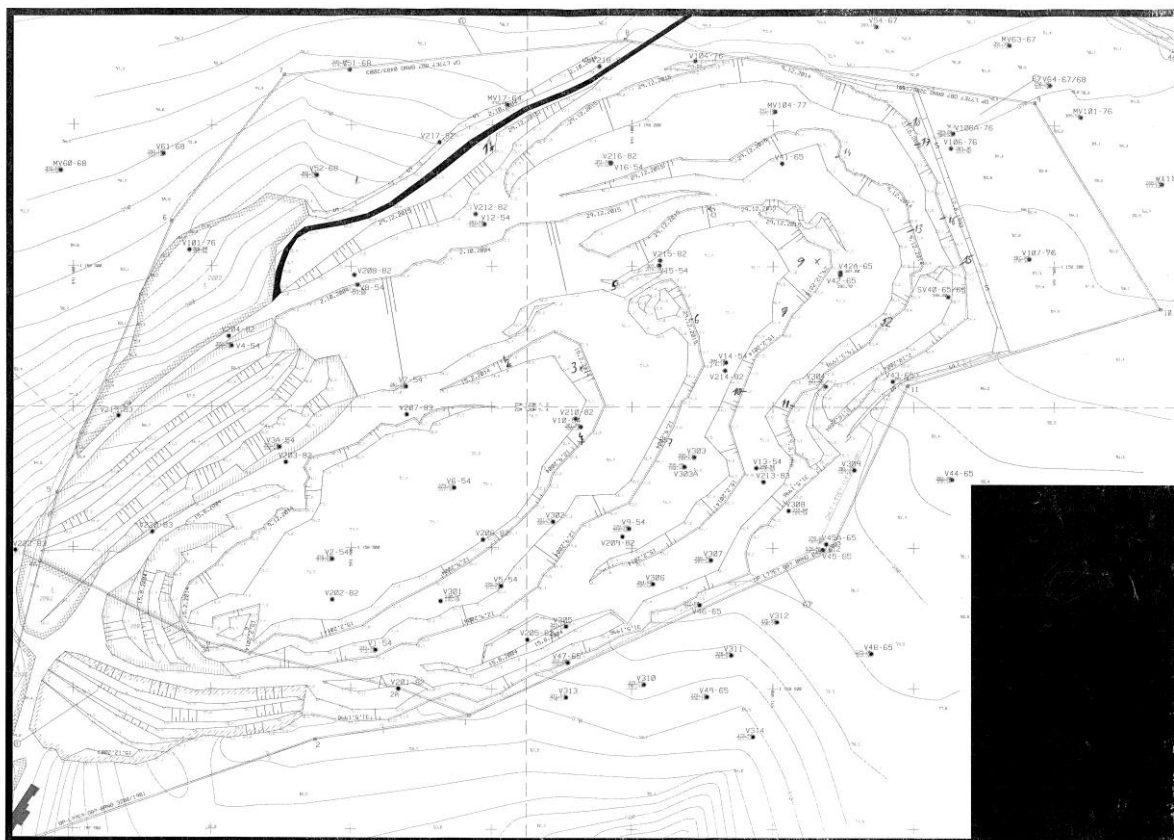
Stanovované vzorky byly vytaveny do perly pomocí vytavení v platinových kelímcích na tavičce Fluxana Vulcan. Sérií pokusů bylo zjištěno, že optimální poměr tavidel je 3 díly tetraboritanu lithného ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ku 1 dílu metaboritanu lithného (LiBO_2). Této směsi bylo použito 4,5 g. K ní bylo přidáno 0,5 g vzorku vápence a celá směs vytavena za použití topného plynu propanbutan + vzduch. Vzniklá tavenina byla několikrát automaticky promíchána a vlita za horka do předehřáté misky, kde byla řízeně ochlazená pomocí softwarově nastaveného chladicího programu.

3.1.4 Příprava prášku

Jednotlivé vzorky byly rozemleté na jemný prášek pomocí vibračního mlýnku. Prášek byl vysypán do plastových kelímku opatřených z jedné strany polopropustnou folii a z druhé strany nepropustnou folii. Dále vzorky se měřily pomocí XRF.

3.2 Odběr vzorků pro tavení do roztoku

V Lesním lomu Líšeň byly odebrány vzorky vápence označené Vzorek 1 – 18 pro zjištění chemického složení v různých etážích lomu. Odběrná místa jsou znázorněna na obrázku 5.



Obrázek 4: Mapa odebraných vzorků pro rozklad tavením do roztoku.

3.3 Přiřazení GPS souřadnic

Ke všem odběrným místům byly následně přiřazeny GPS souřadnice pomocí webové služby Google Earth. GPS souřadnice odebraných vzorků jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: GPS souřadnice odebraných vzorků

Č. vzorku	S (N)	V (E)	Č. vzorku	S (N)	V (E)
1	49,2245	16,69458	10	49,22277	16,69642
2	49,22281	16,69402	11	49,22254	16,69671
3	49,22255	16,69465	12	49,22321	16,69763
4	49,22222	16,69477	13	49,22371	16,69758
5	49,22324	16,69506	14	49,22414	16,69707
6	49,22293	16,69575	15	49,22357	16,6984
7	49,22226	16,69559	16	49,22382	16,69827
8	49,22367	16,69628	17	49,22436	16,69785
9	49,22352	16,69686	18	49,22453	16,69768

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Rozklad kyselinou

Preferovaným způsobem rozkladu pro horniny a minerály je alkalické nebo alkalicko-oxidační tavení. Zásadité horniny a minerály je někdy možné rozkládat i kyselinami. Mezi zásadité minerály patří vápence. ČSN 72 1216 předepisuje i pro chemický rozbor vápence rozklad vzorku tavením s uhličitánem sodným. Tento postup, zahrnující stanovení SiO_2 odkouřením s kyselinou fluorovodíkovou, brání především ztrátám stopových prvků při jejich následujícím stanovení. Stanovení hlavních komponent vápenců a dolomitických vápenců (např. pro cukrovarnickou praxi) není zatíženo významnými chybami aplikací rozkladu kyselinou chlorovodíkovou.

Z důvodu výskytu nerozloženého podílu při rozkladu pomocí HCl byl postup několikrát upraven. Uvedené výsledky byly získány pomocí postupu uvedeného výše v kapitole Příprava vzorku.

U hodnot označených * bylo Množství oxidů přepočítáno z obsahu uhličitánů. Množství síry u vzorku Vzorek A bylo zjištěno pomocí spalovací elementární analýzy. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 4 – 15.

4.1.1 Výsledky rozboru kyselinou

Tabulka 4: Výsledek rozboru vzorku Lesní cesta.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
Lesní cesta	Původní vlhkost	0,124
	Al_2O_3	0,1
	Fe_2O_3	0,06
	MgCO_3	0,82
	SiO_2	0,09
	CaCO_3	98,93

Tabulka 5: Výsledek rozboru vzorku LI 6.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
LI 6	Původní vlhkost	0,106
	Al_2O_3	0,1
	Fe_2O_3	0,05
	MgCO_3	1,36
	SiO_2	0,1
	CaCO_3	98,4

Tabulka 6: : Výsledek rozboru vzorku LI 7.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
LI 7	Původní vlhkost	0,108
	Al ₂ O ₃	0,18
	Fe ₂ O ₃	0,08
	MgCO ₃	1,05
	SiO ₂	0,36
	CaCO ₃	98,34

Tabulka 7: Výsledek rozboru vzorku LI 8.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
LI 8	Původní vlhkost	0,99
	Al ₂ O ₃	0,22
	Fe ₂ O ₃	0,17
	MgCO ₃	1,43
	SiO ₂	0,59
	CaCO ₃	97,59

Tabulka 8: Výsledek rozboru vzorku LI 20.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
LI 20	Původní vlhkost	0,135
	Al ₂ O ₃	0,3
	Fe ₂ O ₃	0,38
	MgCO ₃	0,88
	SiO ₂	1,22
	CaCO ₃	97,23

Tabulka 9: Výsledek rozboru vzorku LI 21.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
LI 21	Původní vlhkost	0,216
	Al ₂ O ₃	0,58
	Fe ₂ O ₃	0,27
	MgCO ₃	1,7
	SiO ₂	1,78
	CaCO ₃	95,67

Tabulka 10: Výsledek rozboru vzorku Etáž I spodek.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
Etáž I spodek	Původní vlhkost	0,093

Al ₂ O ₃	0,123
Fe ₂ O ₃	0,065
SiO ₂	0,031
CaCO ₃	98,578
MgCO ₃	1,104
MgO*	0,528
CaO*	55,232

Tabulka 11: Výsledek rozboru vzorku Etáž I.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
Etáž I	Původní vlhkost	0,097
	Al ₂ O ₃	0,092
	Fe ₂ O ₃	0,027
	SiO ₂	0,009
	CaCO ₃	99,025
	MgCO ₃	0,746
	MgO*	0,357
	CaO*	55,483

Tabulka 12 : Výsledek rozboru vzorku Etáž II.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
Etáž II	Původní vlhkost	0,094
	Al ₂ O ₃	0,286
	Fe ₂ O ₃	0,177
	SiO ₂	0,451
	CaCO ₃	98,652
	MgCO ₃	0,334
	MgO*	0,16
	CaO*	55,273

Tabulka 13: Výsledek rozboru vzorku Etáž III.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
Etáž III	Původní vlhkost	0,096
	Al ₂ O ₃	0,12
	Fe ₂ O ₃	0,025
	SiO ₂	0,048
	CaCO ₃	99,325
	MgCO ₃	0,383
	MgO*	0,183
	CaO*	55,651

Tabulka 14: Výsledek rozboru vzorku Vzorek a.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
Vzorek A	Původní vlhkost	0,213
	Al ₂ O ₃	0,28
	Fe ₂ O ₃	0,12
	SiO ₂	0,39
	CaCO ₃	98,43
	MgCO ₃	0,53
	MgO*	0,26
	SO ₃	0,04

Tabulka 15: Výsledek rozboru vzorku Vzorek b.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
Vzorek B	Původní vlhkost	0,209
	Al ₂ O ₃	0,45
	Fe ₂ O ₃	0,21
	SiO ₂	1,37
	CaCO ₃	96,47
	MgCO ₃	1,31

I přes několikanásobnou úpravu postupu rozpouštění v kyselině zůstal stále u některých vzorků nerozpuštěný podíl tvořený pravděpodobně fázemi obsahujícími SiO₂. Z toho důvodu bylo pro další rozborů použito tavení ve směsi Li₂B₄O₇ a LiBO₂.

4.1.2 Výsledky rozborů pomocí ICP-OES

Výsledky chemických rozborů 18 odebraných vzorků pro tvorbu mapy složení vápence v lomu jsou uvedeny v tabulkách 16 – 33.

Tabulka 16: Výsledek rozboru vzorku 1.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
1	Původní vlhkost	0,288
	Al ₂ O ₃	1,234
	Fe ₂ O ₃	0,586
	SiO ₂	5,154
	CaCO ₃	91,553
	MgCO ₃	1,473

Tabulka 17: Výsledek rozboru vzorku 2.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
2	Původní vlhkost	0,087

Al ₂ O ₃	0,551
Fe ₂ O ₃	0,333
SiO ₂	3,502
CaCO ₃	94,444
MgCO ₃	1,17

Tabulka 18: Výsledek rozboru vzorku 3.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
3	Původní vlhkost	0,035
	Al ₂ O ₃	0,121
	Fe ₂ O ₃	0,045
	SiO ₂	1,039
	CaCO ₃	97,96
	MgCO ₃	0,835

Tabulka 19: Výsledek rozboru vzorku 4.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
4	Původní vlhkost	0,035
	Al ₂ O ₃	0,175
	Fe ₂ O ₃	0,114
	SiO ₂	1,852
	CaCO ₃	96,84
	MgCO ₃	1,018

Tabulka 20: Výsledek rozboru vzorku 5.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
5	Původní vlhkost	0,121
	Al ₂ O ₃	1
	Fe ₂ O ₃	0,477
	SiO ₂	63,246
	CaCO ₃	34,233
	MgCO ₃	1,045

Tabulka 21: Výsledek rozboru vzorku 6.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
6	Původní vlhkost	0,431
	Al ₂ O ₃	0,287
	Fe ₂ O ₃	0,118
	SiO ₂	1,379
	CaCO ₃	96,786
	MgCO ₃	1,431

Tabulka 22: Výsledek rozboru vzorku 7.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
7	Původní vlhkost	0,048
	Al ₂ O ₃	0,034
	Fe ₂ O ₃	0,019
	SiO ₂	0,163
	CaCO ₃	98,76
	MgCO ₃	1,024

Tabulka 23: Výsledek rozboru vzorku 8.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
8	Původní vlhkost	0,022
	Al ₂ O ₃	0,251
	Fe ₂ O ₃	0,089
	SiO ₂	0,675
	CaCO ₃	98,177
	MgCO ₃	0,809

Tabulka 24: Výsledek rozboru vzorku 9.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
9	Původní vlhkost	0,109
	Al ₂ O ₃	0,094
	Fe ₂ O ₃	0,048
	SiO ₂	1,913
	CaCO ₃	97,277
	MgCO ₃	0,668

Tabulka 25: Výsledek rozboru vzorku 10.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
10	Původní vlhkost	0,035
	Al ₂ O ₃	0,029
	Fe ₂ O ₃	0,025
	SiO ₂	0,41
	CaCO ₃	98,32
	MgCO ₃	1,217

Tabulka 26: Výsledek rozboru vzorku 11.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
11	Původní vlhkost	0,132

Al ₂ O ₃	0,354
Fe ₂ O ₃	0,231
SiO ₂	2,326
CaCO ₃	96,368
MgCO ₃	0,721

Tabulka 27: Výsledek rozboru vzorku 12.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
12	Původní vlhkost	0,084208
	Al ₂ O ₃	0,28
	Fe ₂ O ₃	0,13
	SiO ₂	1,99
	CaCO ₃	96,59
	MgCO ₃	1,01

Tabulka 28: Výsledek rozboru vzorku 13.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
13	Původní vlhkost	0,10616
	Al ₂ O ₃	0,31
	Fe ₂ O ₃	0,4
	SiO ₂	1,38
	CaCO ₃	97,31
	MgCO ₃	0,61

Tabulka 29: Výsledek rozboru vzorku 14.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
14	Původní vlhkost	0,060154
	Al ₂ O ₃	0,18
	Fe ₂ O ₃	0,05
	SiO ₂	0,2
	CaCO ₃	98,94
	MgCO ₃	0,63

Tabulka 30: Výsledek rozboru vzorku 15.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
15	Původní vlhkost	0,125391
	Al ₂ O ₃	1,09
	Fe ₂ O ₃	0,38
	SiO ₂	8,31
	CaCO ₃	89,04
	MgCO ₃	1,18

Tabulka 31: Výsledek rozboru vzorku 16.

Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
16	Původní vlhkost	0,254401
	Al ₂ O ₃	0,17
	Fe ₂ O ₃	0,1
	SiO ₂	1,06
	CaCO ₃	97,9
	MgCO ₃	0,77

Tabulka 32: Výsledek rozboru vzorku 17.

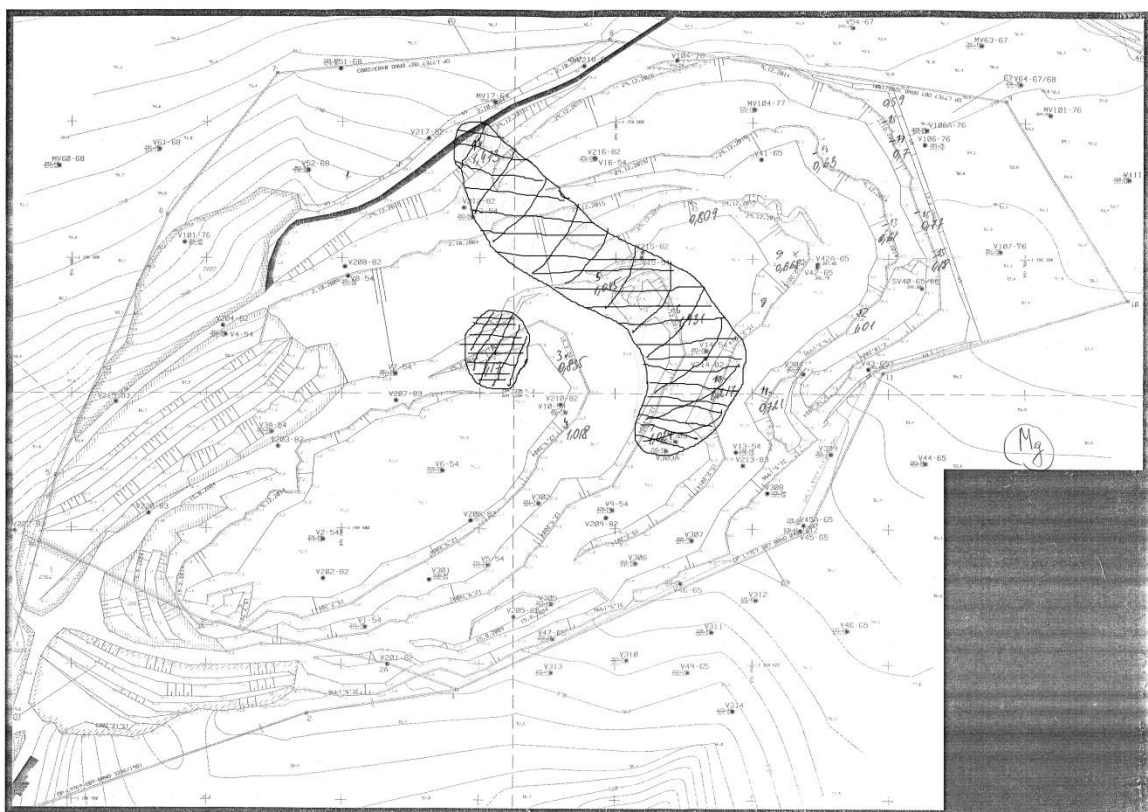
Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
17	Původní vlhkost	0,040027
	Al ₂ O ₃	0,17
	Fe ₂ O ₃	0,08
	SiO ₂	0,18
	CaCO ₃	98,87
	MgCO ₃	0,7

Tabulka 33: Výsledek rozboru vzorku 18.

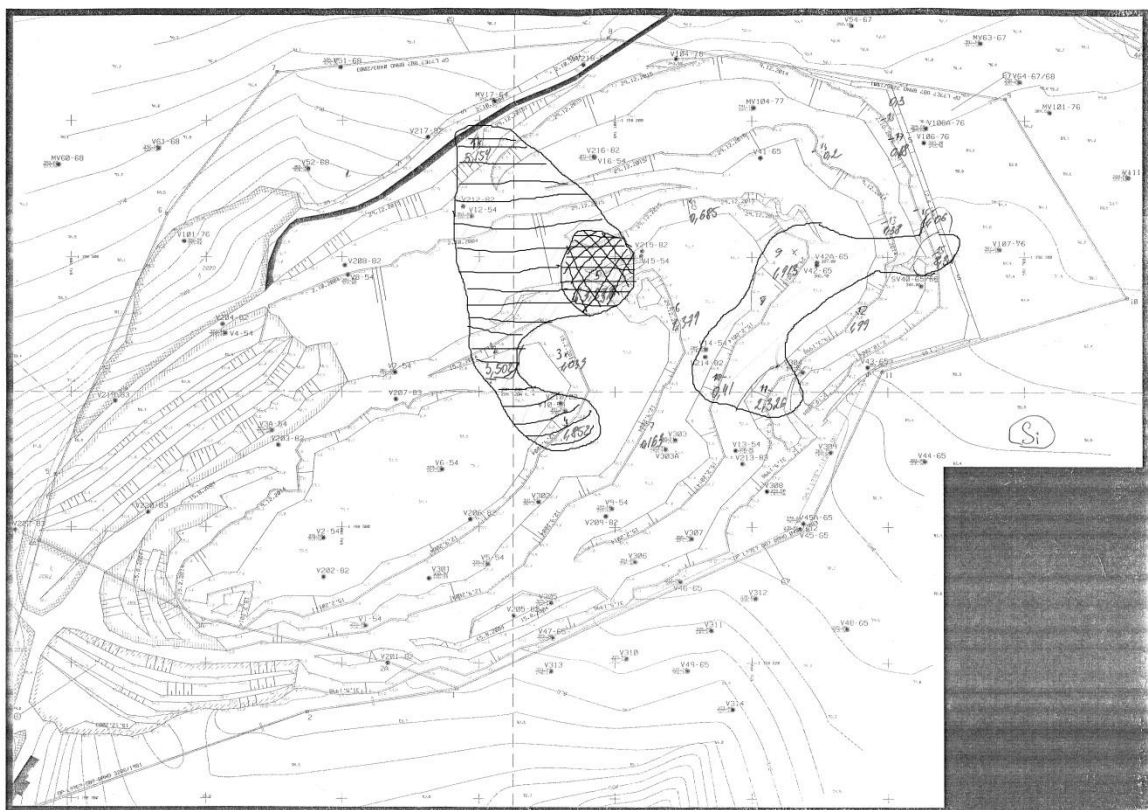
Číslo vzorku	Měřená složka	Obsah (%)
18	Původní vlhkost	0,120282
	Al ₂ O ₃	0,21
	Fe ₂ O ₃	0,09
	SiO ₂	0,3
	CaCO ₃	98,8
	MgCO ₃	0,59

4.1.3 Mapy výskytu nečistot

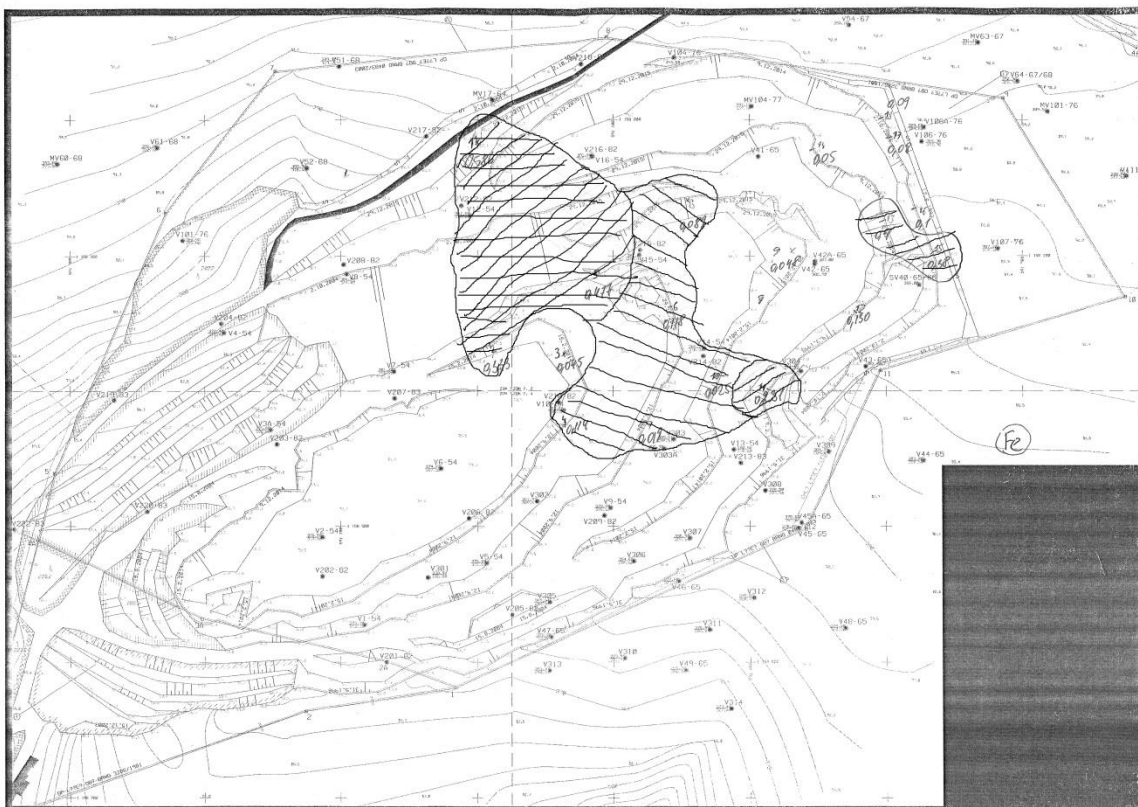
Získané výsledky byly rovněž zaznamenány do map, podle kterých byla určena místa se zvýšeným obsahem nečistot.



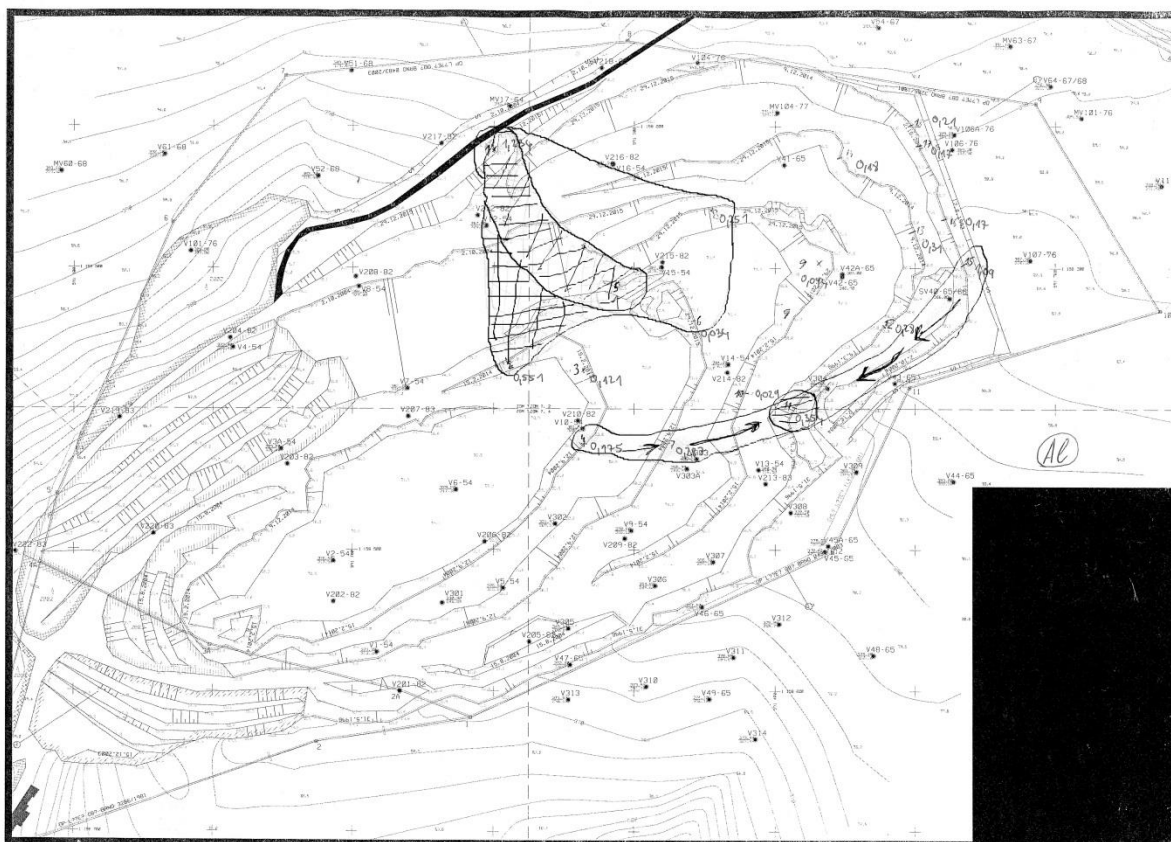
Obrázek 5: Mapa znázorňující obsah Mg v lomu.



Obrázek 6: Mapa znázorňující obsah Si v lomu.



Obrázek 7: Mapa znázorňující obsah Fe v lomu.



Obrázek 8: Mapa znázorňující obsah Al v lomu.

4.1.4 Zhodnocení výskytu nečistot

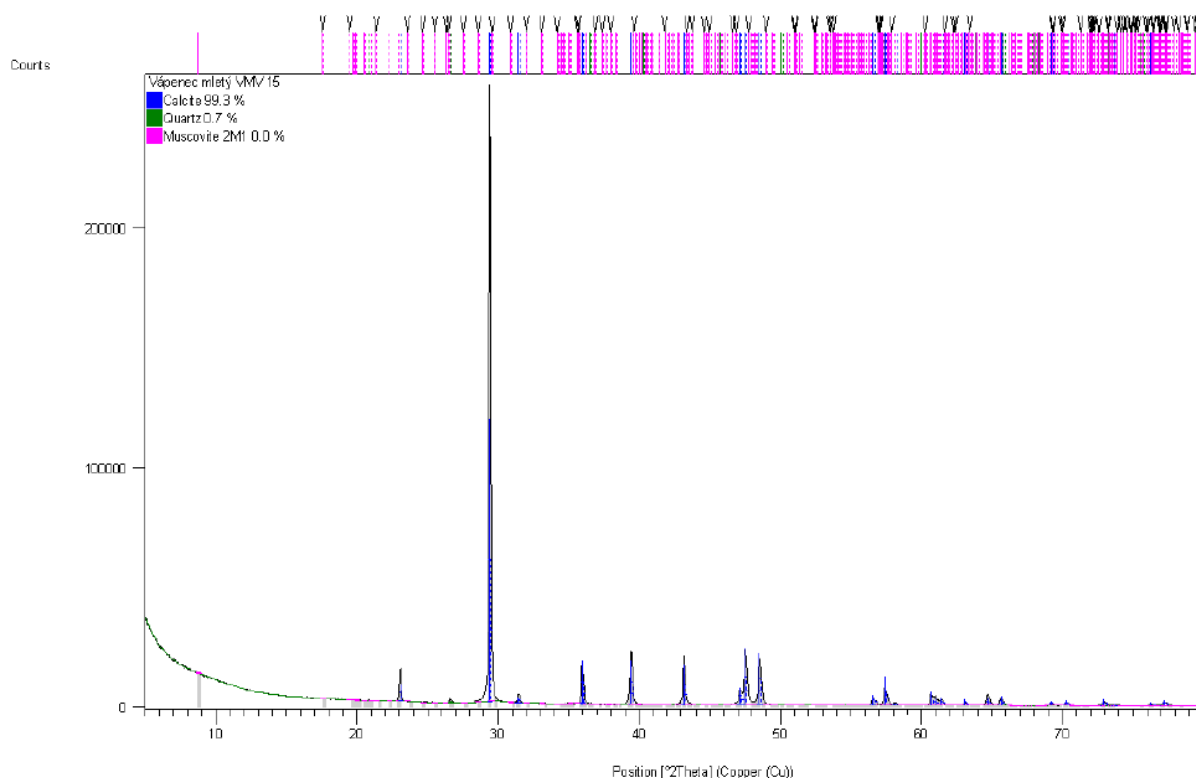
Dle geografické polohy se lom nachází na zlomu mezi vápenci hádsko-říčskými a vilémovickými. Vilémovické vápence byly dříve nazývány vápence korálové a jsou po stránce chemické řazeny do nejvyššího stupně čistoty. Jejich cizorodá složka představuje v průměru jen 2 % až 3 %. Tento fakt byl potvrzen také provedenými rozborů. Dle výsledků se vápence hádsko-říčské nachází především na západě a zvýšená koncentrace nečistot je hlavně na jihozápadě lomu. Tyto vápence se zřejmě podsouvají pod vilémovické vápence. Tím je vidět především zlom na druhé etáži od spodu lomu kde byly naměřeny vysoké koncentrace nečistot. Další (vyšší etáže lomu) jsou pak po chemické stránce čistější. Čistotu narušuje pouze křemenná žíla, která byla nalezena v odběrném místě 15.

4.2 Možnosti jednodušších analýz

Analýza pomocí ICP-OES je časově náročná, vyžaduje vysoké investice a bylo by problematické ji dělat pravidelně pro kontrolu kvality.

4.2.1 Analýza pomocí XRD (Rentgenová difrakce)

Další možností je analýza pomocí XRD (Rentgenová difrakce). Této analýze byl podroben Vzorek 8, jelikož tento vzorek je dosti čistý a z toho důvodu je možné určit citlivost této metody pro analýzu vápence. Z této analýzy byla získána následující data.



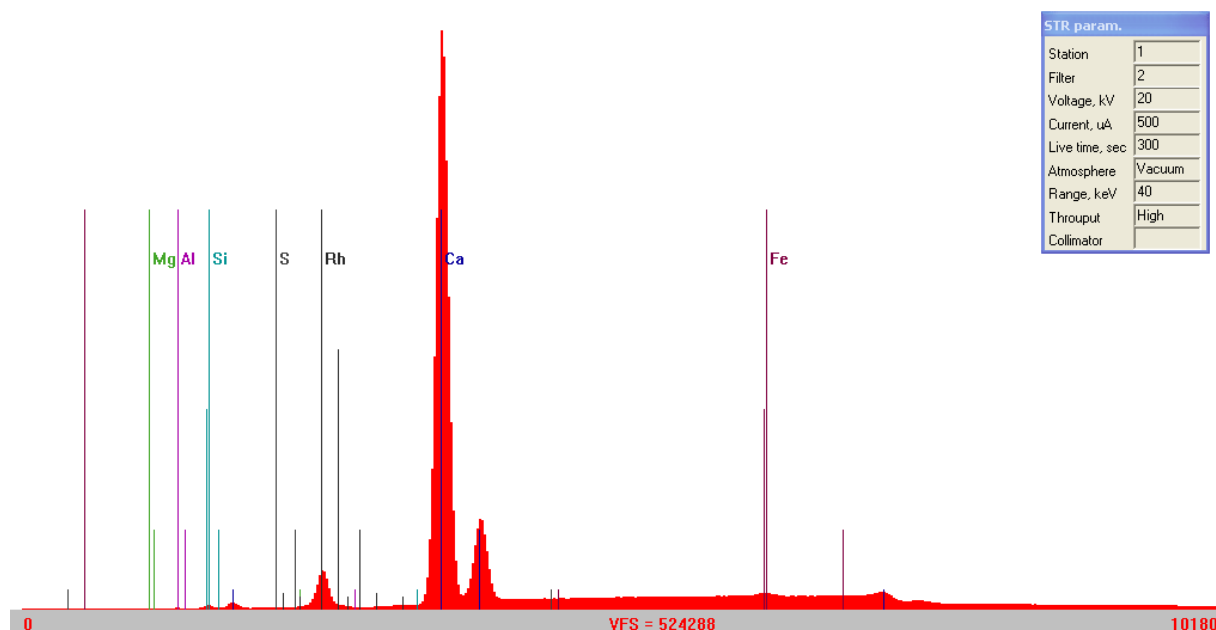
Obrázek 9: Analýza vzorku 8 pomocí XRD.

Tato analýza byla provedena metodou podle Rietvelda. Pomocí této analýzy se provádí kvantitativní rentgenová difrakční fázová analýza.

XRD analyzuje pouze krystalické látky. Tato metoda poskytuje uspokojivé výsledky v koncentraci jednotek procent a vyšší. Z výsledků je patrné, že materiál je vysoce krystalický a kromě vápence byl nalezen pouze SiO_2 v množství 0,7 %, což odpovídá hodnotám získaným pomocí ICP-OES. I přes relativně vysoký obsah MgCO_3 (0,81 % dle ICP-OES) nebyl ve vzorku pomocí XRD žádný nalezen. Z výsledků je patrné, že tuto metodu je možné použít pouze pro analýzu více znečištěných vápenců. Při obsahu nečistot v jednotkách procent tato metoda neposkytuje dostatečně relevantní informace.

4.2.2 Analýza pomocí XRF (Rentgenová fluorescence)

V rámci snahy získat co nejjednodušejí a nejrychleji použitelné výsledky byly vzorky podrobeny analýze pomocí XRF. Tato analýza byla prováděna vytavením do perly a následným změřením spekter. Příklad typického spektra je na obrázku 11. Tato analýza má výhodu především v její rychlosti, jelikož pomocí této metody je možné získat uspokojivé výsledky již během jedné hodiny. Spektra lze vyhodnotit pomocí softwaru metodou Fundamental parameters nebo pomocí kalibrace přístroje. V rámci této práce byl přístroj nakalibrován pomocí série 18 dodaných vzorků vápence stanovených pomocí ICP. Ve výsledcích je také vždy uvedeno srovnání s hodnotami použitými pro kalibraci.



Obrázek 10: Typický příklad získaného XRF spektra.

V tomto spektru jsou vidět spektrální čáry pro všechny analyzované prvky. Kromě nich je zde vidět také Rhodium, jelikož záření je iniciováno z rhodiové rentgenky.

Tabulka 34: Hodnoty naměřené pomocí ICP-OES

č. Vzorku	MgCO_3	Fe_2O_3	CaCO_3	SiO_2	Al_2O_3
1	1,47	0,59	91,55	5,15	1,23

2	1,17	0,33	94,44	3,50	0,55
3	0,84	0,05	97,96	1,04	0,12
4	1,02	0,11	96,84	1,85	0,18
5	1,05	0,48	34,23	63,25	1,00
6	1,43	0,12	96,79	1,38	0,29
7	1,02	0,02	98,76	0,16	0,03
8	0,81	0,09	98,18	0,68	0,25
9	0,67	0,05	97,28	1,91	0,09
10	1,22	0,03	98,32	0,41	0,03
11	0,72	0,23	96,37	2,33	0,35
12	1,01	0,13	96,59	1,99	0,28
13	0,61	0,40	97,31	1,38	0,31
14	0,63	0,05	98,94	0,20	0,18
15	1,18	0,38	89,04	8,31	1,09
16	0,77	0,10	97,90	1,06	0,17
17	0,70	0,08	98,87	0,18	0,17
18	0,59	0,09	98,80	0,30	0,21

Tabulka 35: Hodnoty získané pomocí vyhodnocení metodou Fundamental parameters (perla)

č. Vzorku	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	0,22	2,33	95,93	1,24	0,28
2	0,22	1,65	97,26	0,72	0,16
3	0,19	0,43	99,04	0,25	0,08
4	0,20	0,74	98,51	0,43	0,12
5	0,40	4,68	66,93	27,65	0,33
6	0,21	0,82	98,55	0,29	0,12
7	0,22	0,69	98,78	0,20	0,11
8	0,21	0,72	98,77	0,17	0,14
9	0,19	0,40	98,89	0,43	0,08
10	0,19	0,80	98,42	0,48	0,10
11	0,22	1,51	97,56	0,57	0,15
12	0,20	0,78	98,35	0,55	0,12
13	0,18	1,80	97,57	0,34	0,11
14	0,19	0,48	99,15	0,06	0,12
15	0,21	2,00	95,43	2,10	0,25
16	0,19	0,80	98,62	0,29	0,10
17	0,20	0,63	99,02	0,06	0,10
18	0,19	0,58	99,03	0,10	0,10

Tabulka 36: Odchyly hodnot vyhodnocených pomocí metody Fundamental parameters (perla) oproti hodnotám získaným pomocí ICP-OES

č. Vzorku	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	85,12	297,64	4,78	75,90	77,35
2	81,30	394,88	2,98	79,53	70,80
3	76,69	858,32	1,10	75,55	34,27

4	79,86	546,43	1,72	76,90	28,65
5	61,51	880,54	95,52	56,28	66,55
6	85,14	594,44	1,83	78,61	58,78
7	78,61	3532,69	0,02	21,48	223,09
8	73,46	706,06	0,60	75,46	45,62
9	71,23	735,22	1,66	77,40	12,61
10	84,00	3106,96	0,10	17,54	246,68
11	69,36	551,98	1,24	75,61	58,55
12	80,44	500,19	1,82	72,46	55,43
13	70,63	349,68	0,27	75,72	63,85
14	70,22	857,00	0,21	68,30	34,08
15	82,04	426,46	7,18	74,69	76,79
16	75,15	699,19	0,73	72,74	39,18
17	71,38	682,40	0,15	69,25	40,59
18	68,43	542,47	0,23	65,79	50,04

Tabulka 37: Hodnoty získané pomocí kalibrace přístroje (perla)

Č. vzorku	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	0,30	3,27	90,93	4,35	1,15
2	1,16	0,31	95,27	2,76	0,50
3	0,86	0,03	98,11	0,96	0,04
4	0,80	0,10	97,20	1,63	0,28
7	0,91	0,08	98,19	0,70	0,13
8	0,56	0,08	98,50	0,57	0,30
9	0,77	0,02	97,48	1,68	0,04
10	1,10	0,12	96,75	1,87	0,16
11	0,98	0,27	96,26	2,14	0,35
12	1,06	0,11	96,37	2,14	0,32
13	0,63	0,37	97,44	1,30	0,25
14	0,76	0,04	98,74	0,18	0,29
15	0,98	0,38	89,61	7,95	1,08
16	0,87	0,12	97,71	1,10	0,19
17	0,83	0,07	98,87	0,13	0,10
18	0,65	0,07	98,73	0,34	0,21

Tabulka 38: Odchyly hodnot vyhodnocených pomocí kalibrace přístroje (perla) oproti hodnotám získaným pomocí ICP-OES

Č. vzorku	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	79,59	458,21	0,68	15,64	6,48
2	0,48	6,89	0,88	21,22	9,97
3	3,05	28,15	0,15	7,28	68,91
4	21,50	15,51	0,37	11,86	57,81
7	11,24	308,01	0,58	326,86	275,93
8	31,20	6,75	0,33	16,24	17,84
9	15,30	52,36	0,21	12,17	54,92
10	9,45	375,31	1,60	356,34	442,21

11	35,38	15,58	0,11	7,92	1,08
12	4,78	12,23	0,23	7,32	15,48
13	3,57	7,55	0,14	5,67	18,27
14	19,96	16,10	0,21	11,38	60,54
15	17,21	0,41	0,64	4,28	1,29
16	13,18	22,05	0,20	4,21	14,11
17	18,22	15,29	0,00	26,92	39,38
18	10,67	23,68	0,07	14,10	0,37

Tabulka 39: Hodnoty získané pomocí vyhodnocení metodou Fundamental parameters (prášek)

Č. vzorku	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	0,99	1,31	74,02	17,39	6,29
2	2,18	1,00	80,79	11,82	4,22
3	2,40	0,39	90,67	4,37	2,17
4	1,65	0,71	89,89	5,28	2,48
5	1,24	0,46	20,68	75,54	2,07
6	1,81	0,92	89,40	4,98	2,90
7	2,13	0,54	91,44	3,14	2,74
8	1,68	0,73	91,57	2,94	3,08
9	0,46	0,74	92,25	4,77	1,78
10	2,31	0,84	87,80	6,98	2,08
11	1,06	0,97	86,83	8,01	3,12
12	1,74	0,68	85,61	7,90	4,07
13	1,18	1,49	87,62	6,26	3,45
14	1,27	0,51	94,36	1,30	2,57
15	0,45	0,95	69,33	23,90	5,38
16	1,84	0,82	90,19	4,49	2,67
17	0,00	0,63	95,58	1,39	2,41
18	0,00	0,79	94,76	1,76	2,68

Tabulka 40: Odchyly hodnot vyhodnocených pomocí metody Fundamental parameters (prášek) oproti hodnotám získaným pomocí ICP-OES

Č. vzorku	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	32,82	123,97	19,15	237,47	409,42
2	86,27	199,67	14,46	237,40	665,25
3	187,09	762,78	7,44	320,53	1694,81
4	61,98	520,29	7,18	185,22	1315,05
5	19,11	2,96	39,59	19,44	107,25
6	26,27	675,45	7,63	260,85	910,78
7	108,37	2738,46	7,41	1829,41	7964,93
8	108,03	721,53	6,73	336,22	1125,58
9	31,52	1435,60	5,17	149,36	1798,93
10	89,50	3245,29	10,70	1602,50	7056,75
11	47,26	320,94	9,89	244,37	782,32
12	72,62	423,96	11,37	296,77	1354,12
13	94,02	272,99	9,96	353,50	1012,22
14	101,67	914,13	4,63	550,50	1325,46
15	62,20	149,20	22,14	187,64	393,46

16	138,55	716,64	7,87	323,41	1467,71
17	0,00	681,91	3,33	670,34	1318,44
18	0,00	782,14	4,09	486,97	1177,47

Tabulka 41: Hodnoty získané pomocí kalibrace přístroje (prášek)

Č. vzorku	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	0,52	0,58	95,08	3,21	0,62
2	0,63	0,40	96,22	2,38	0,37
3	0,62	0,02	98,39	0,87	0,10
4	0,55	0,13	98,25	0,96	0,11
5	0,62	0,65	67,43	30,82	0,48
6	0,57	0,22	98,19	0,88	0,15
7	0,60	0,08	98,55	0,62	0,16
8	0,56	0,15	98,55	0,56	0,18
9	0,46	0,14	98,41	0,94	0,05
10	0,61	0,22	97,76	1,33	0,08
11	0,51	0,31	97,37	1,59	0,22
12	0,58	0,19	97,34	1,56	0,34
13	0,52	0,53	97,51	1,19	0,24
14	0,52	0,05	99,03	0,27	0,14
15	0,45	0,54	92,62	5,69	0,70
16	0,57	0,21	98,21	0,87	0,15
17	0,42	0,09	99,08	0,29	0,13
18	0,43	0,12	99,01	0,32	0,12

Tabulka 42: Odchytky hodnot vyhodnocených pomocí kalibrace přístroje (prášek) oproti hodnotám získaným pomocí ICP-OES

Č. vzorku	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	43,27	30,60	1,97	12,73	27,16
2	13,12	14,35	0,38	4,37	0,76
3	22,15	75,02	0,37	18,14	21,02
4	10,82	18,55	0,67	26,90	7,80
5	13,60	13,57	73,38	38,80	37,56
6	35,15	31,93	0,69	9,59	24,03
7	4,33	203,27	0,92	435,82	588,16
8	12,89	21,73	0,26	16,90	8,15
9	12,32	110,82	0,47	30,38	15,23
10	17,55	527,47	1,50	357,60	309,24
11	15,38	5,25	0,01	3,25	8,32
12	7,15	2,23	0,37	10,62	77,54
13	38,92	5,05	0,60	22,51	14,88
14	35,71	30,02	0,41	88,54	12,23

15	38,31	1,37	1,07	5,05	7,10
16	21,68	46,52	0,44	15,73	28,81
17	1,62	21,79	0,22	127,33	9,52
18	20,06	6,88	0,22	51,10	16,29

Z výsledků je patrné, že v případě vyhodnocení pomocí metody jsou odchylky velmi výrazné, zejména pro Fe_2O_3 a SiO_2 u výsledků spekter 7 a 10. Tyto rozdíly se však dají vysvětlit velmi nízkým obsahem těchto prvků ve vápenci, čímž výrazně vzrůstá nepřesnost výsledku. Další vysoká nepřesnost je u vzorku 5, který byl odebrán v křemenné žíle. Jedná se o velmi znečištěný vápenec, kde se objevuje vyšší hodnota pro CaCO_3 než vzorek pravděpodobně obsahuje. Tato odchylka lze vysvětlit tím, že vápník je mnohem těžší prvek a proto při porovnání s křemíkem se na spektru může jevit jako dominantní prvek. Následně je tak softwarem vyhodnoceno vyšší množství tohoto prvku.

U stanovení pomocí vytavení do perly jsou odchylky výrazně menší. Vyšší nepřesnosti můžeme vidět opět u výsledků spekter 7 a 10. Na rozdíl od metody Fundamental parameters se vysoké odchylky u těchto spekter objevují také pro SiO_2 , což může být způsobeno opět jeho nízkým obsahem a dále nedokonalým rozkladem při tavení pro stanovení pomocí ICP-OES. V perle nebyly hodnoceny Vzorky 5 a 6, jelikož při přípravě perly docházelo k jejich praskání, čímž nemohli být dále použity pro analýzu. U těchto vzorků by muselo dojít ke změně poměru tavidel, což by vyžadovalo také novou kalibraci přístroje.

V případě stanovení výsledku měřením přímo na prášek, odchylky o něco větší než u měření vzorků v podobě perel. Větší odchylky mohou být způsobeny matričným efektem a také rozdílnou velikostí částic.

4.3 Příklad optimalizace produktu

Při prodeji vápence je potřeba kromě chemického složení a zrnitosti sledovat také jiné parametry jako např. měrný povrch a hustotu. Následné testy byly provedeny na vzorku vápence označeného jako Půlvilémovice. Tento vzorek měl konkrétní využití pro cukrovarnický průmysl.

Měření hodnoty měrného povrchu dle Blaina bylo provedeno dle EN 196-6:2010. Pro stanovení hodnoty měrného povrchu bylo potřeba nejdříve stanovit hustotu dodaného vápence. Hustota byla stanovena pyknometricky. Každý vzorek byl změřen třikrát. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 43. Hodnoty jsou uvedeny jako $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Tabulka 43: Naměřené hustoty vzorku Půlvilémovice

Měření	Hustota	Průměr
--------	---------	--------

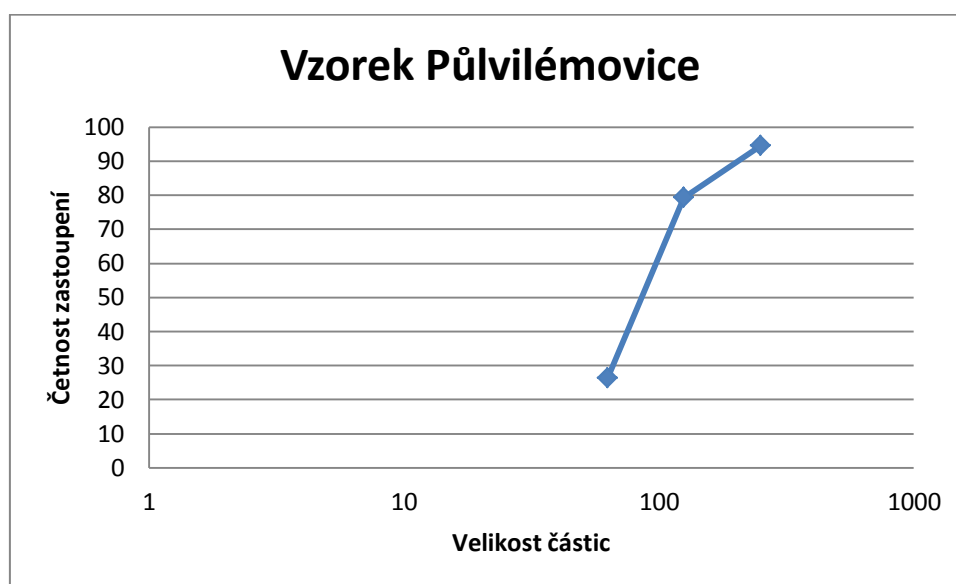
1	2642	2584
2	2525	
3	2584	

Pro další výpočty byla použita průměrná hodnota hustoty $2584 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Měrný povrch byl stanoven rovněž třikrát. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 44.

Tabulka 44. Naměřený měrný povrch vzorku Půvilémovice

Měření	Měrný povrch	Průměr
1	4777	4767
2	4756	
3	4768	

Po změření specifického povrchu byl vzorek následně podroben. Výsledky jsou shrnuty v obrázku 12 a tabulce 45.



Obrázek 12: Výsledky síťového rozboru vzorku Půvilémovice.

Tabulka 45: Výsledky síťového rozboru vzorku Půvilémovice.

Síto [μm]	Množství [%]
250 μm	5,58
125 μm	15,13
63 μm	53,1
Podsítné	26,2

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo odebrat a charakterizovat vápenec, zjistit možností využití jednotlivých přístrojů ke zlepšení charakterizace vápence, navrhnout vhodné využití tohoto vápence.

Pro stanovení chemického složení vápence byly vzorky nejdříve rozkládány v kyselinách. I přes několikanásobnou úpravu pracovního postupu nebylo dosaženo uspokojivých výsledků, jelikož ve vzorcích zůstávalo malé množství nerozloženého podílu. Z tohoto důvodu byla pro další vzorky zvolena metoda rozkladu tavením do roztoku, kde již docházelo k totálnímu rozkladu vzorku.

Dle geografické polohy se lom nachází na zlomu mezi vápenci hádsko-říčskými a vilémovickými. Vilémovické vápence byly dříve nazývány vápence korálové a jsou po stránce chemické řazeny do nejvyššího stupně čistoty. Jejich cizorodá složka představuje v průměru jen 2 % až 3 %. Tento fakt byl potvrzen také provedenými rozbory. Dle výsledků se vápence hádsko-říčské nachází především na západě a zvýšená koncentrace nečistot je hlavně na jihozápadě lomu. Tyto vápence se zřejmě podsouvají pod vilémovické vápence. Tím je vidět především zlom na druhé etáži od spodu lomu kde byly naměřeny vysoké koncentrace nečistot. Další (vyšší etáže lomu) jsou pak po chemické stránce čistější. Čistotu narušuje pouze křemenná žíla, která byla nalezena v odběrném místě 15.

Na základě vyhodnocení výsledků lze říci, že Lesní lom v Líšni obsahuje vápence poměrně vysoké čistoty. Zjištěná čistota byla v rozsahu 89,04 % – 98,94 % kromě již zmíněného odběrného místa 15, kde se nachází křemenná žíla. Na základě získaných dat je možné říci, že dle provedené literární rešerše lze vápence použít téměř pro všechny účely. Vždy je však potřebné kontrolovat ještě další parametry jako je zrnitost, měrný povrch či bělost.

Jelikož jsou analýzy pomocí rozkladů a následného měření pomocí ICP-OES časově i finančně nákladné, byla snaha o nalezení uspokojivé metody poskytující dostatečné výsledky s menší časovou i finanční náročností.

Nejdříve byla vyzkoušena metoda XRD. Z výsledků bylo zjištěno, že tato metoda není dostatečně citlivá pro určení množství jednotlivých nečistot pod 1 % obsahu.

Následně byla vyzkoušena metoda XRF. Vzorky byly měřeny pomocí vytavení do perly a také přímo v podobě prášku. Vyhodnocení bylo provedeno jak pomocí softwaru metodou Fundamental parameters tak přes kalibraci přístroje pomocí vzorků změřených ICP-OES. Výsledky byly vzájemně porovnány. Z naměřených hodnot lze říci, že tato analýza, zrovna měření vzorků v podobě perel, může být použita pro rychlou analýzu vzorku pro potřeby pravidelné kontroly kvality. Tak též pro rychlou kontrolu kvality může být použita analýza měření vzorků v podobě prášku. Má to sice o něco větší chybu, ale důležité je na kolik přesně bude zákazník potřebovat mít výsledky a také kolik za analýzu je schopen platit.

Na základě získaných poznatků byly získány informace o chemickém složení vápence. Jedním z dalších sledovaných parametrů je sledování zrnitosti, jelikož pro různorodé účely se hodí různé druhy vápence.

Tato práce rovněž obsahuje příklad optimalizace produktu pro cukrovarnický průmysl. Tento produkt s označením Půlvilémovice byl postupně optimalizován na požadovaný měrný povrch a požadovanou zrnitost, aby byl následně prodáván pro daný účel.

6 REFERENCE A ODKAZY

- [1] *Vápenec*. In: *Wikipedia: the free encyclopedia [online]*. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/V%C3%A1penec>
- [2] <http://www.vumo.cz/wp-content/uploads/2015/05/22-uplatneni-vapencove-suroviny-z-hlediska-kvality-v-ruznych-prumyslovych-odvetvych.pdf>
- [3] *Wikipedia [online]*. [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <https://sk.wikipedia.org/wiki/V%C3%A1penec>
- [4] *Vlisni.cz [online]*. [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://www.vlisni.cz/historie/lesni-lom-lisni>
- [5] *Moravskesvycarsko [online]*. [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://www.moravskesvycarsko.cz/vapence-hadsko-i-ske.html>
- [6] *Vápence vilémovické*. *Moravskesvycarsko.cz [online]*. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.moravskesvycarsko.cz/vapence-vilemovicke.html>
- [7] *Těhnik, V.: Studie – možnosti využití vápenců a vápen pro výrobu hydrosilikátů, Výzkumný ústav stavebních hmot, Brno, 2002*
- [8] *Geology.cz [online]*. 2001 [cit. 2017-05-03]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/SUROVINOVE-ZDROJE-CESKE-REPUBLIKY-2001.pdf>
- [9] *Wikiskripta.eu [online]*. [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: http://www.wikiskripta.eu/index.php/Rentgenov%C3%A1_difrak%C4%8Dn%C3%AD_anal%C3%BDza
- [10] *Smirnov, V. I.: Geologie ložisek nerostných surovin. Praha, 1983*
- [11] *Těhnik V.: Vliv úpravárenského procesu na kvalitu vápence. Studie VÚSH Brno, 1995*
- [12] *Sečkař, J. –Těhnik, V.: Možnosti vyčištění vápenců na výrobu kvalitního vápna. Studie VÚSH Brno, 1996*
- [13] *PANEQUE, P., M.L. MORALES, P. BURGOS, L. PONCE a R.M. CALLEJÓN. Elemental characterisation of Andalusian wine vinegars with protected designation of origin by ICP-OES and chemometric approach. Food Control. 2017, 75, 203-210. DOI: 10.1016/j.foodcont.2016.12.006. ISSN 09567135. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095671351630679X>*
- [14] *Atomic emission spectroscopy. ChemWiki [online]*. [cit. 2014-10-06]. Available from: chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/10_Spectroscopic_Methods/10G_Atomic_Emission_Spectroscopy
- [15] *Dakila Trading Corporation. In: Dakila.com [online]*. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.dakila.com/horiba.htm>

- [16] GARMAY, Andrey V. a Kirill V. OSKOLOK. *Improving accuracy and capabilities of X-ray fluorescence method using intensity ratios*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow 119991, Russia, 2017, 397, 67-74. DOI: 10.1016/j.nimb.2017.02.072. ISSN 0168583x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X17301921>
- [17] *Basic theory of X-ray fluorescence*. In: *LearnXRF.com* [online]. [cit. 2014-10-01]. Available from: www.learnxrf.com/BasicXRFTheory.htm
- [18] *Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF)*. *XOS* [online]. [cit. 2014-10-01]. Available from: www.xos.com/techniques/xrf/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-ed-xrf/
- [19] *CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU*. In: *Materials-research.cz* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganickych-pojiv/rentgenovy-fluorescencni-spektrometr/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [20] *X-ray spectrometry: Proceedings of the course*. THETA: , 2005, 285 s. ISBN 80-863-8017-3.
- [21] Petránek, J. : *Usazené horniny, jejich složení, vznik a ložiska*. Praha, 1963
- [22] *Wikipedia.cz* [online]. [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Rentgenov%C3%A1_krystalografie
- [23] *X-ray diffractometer - D8 advance*. *The Harvey M. Krueger family center for nanoscience and nanotechnology* [online]. [cit. 2014-10-01]. Available from: nanoscience.huji.ac.il/unc/xrd_basics.htm.
- [24] *AZO NANO*. In: *Azonano.com* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.azonano.com/equipment-details.aspx?EquipID=374>
- [25] *Spektrometry.cz* [online]. [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: http://www.spektrometry.cz/analyzatory/spalovaci_analyzator_c_s_g4_icarus_hf_typ_c.php
- [26] *Bas Rudice s.r.o.*. In: *Bas.cz* [online]. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: https://www.bas.cz/bruker-quantron/spalovaci_analyzator_g4_icarus_c_s_hf.php